

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale

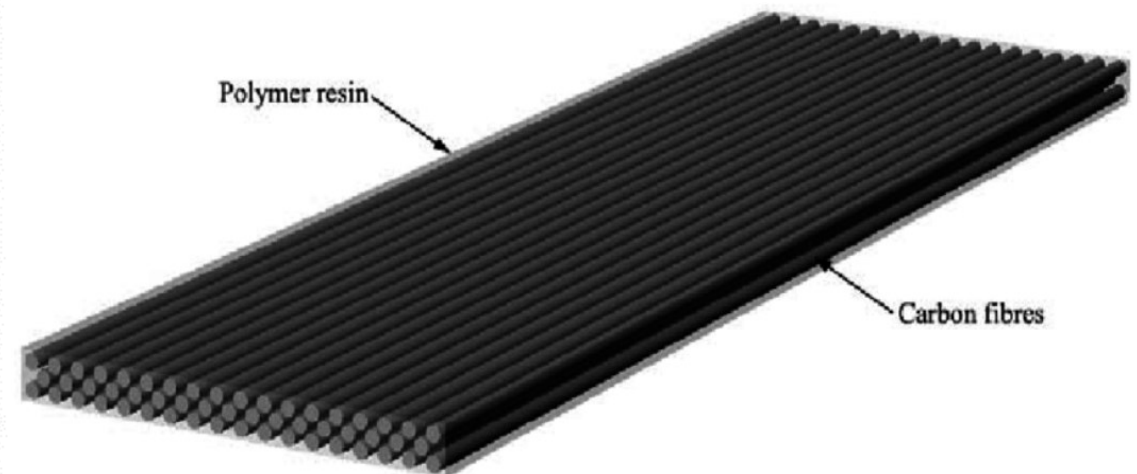
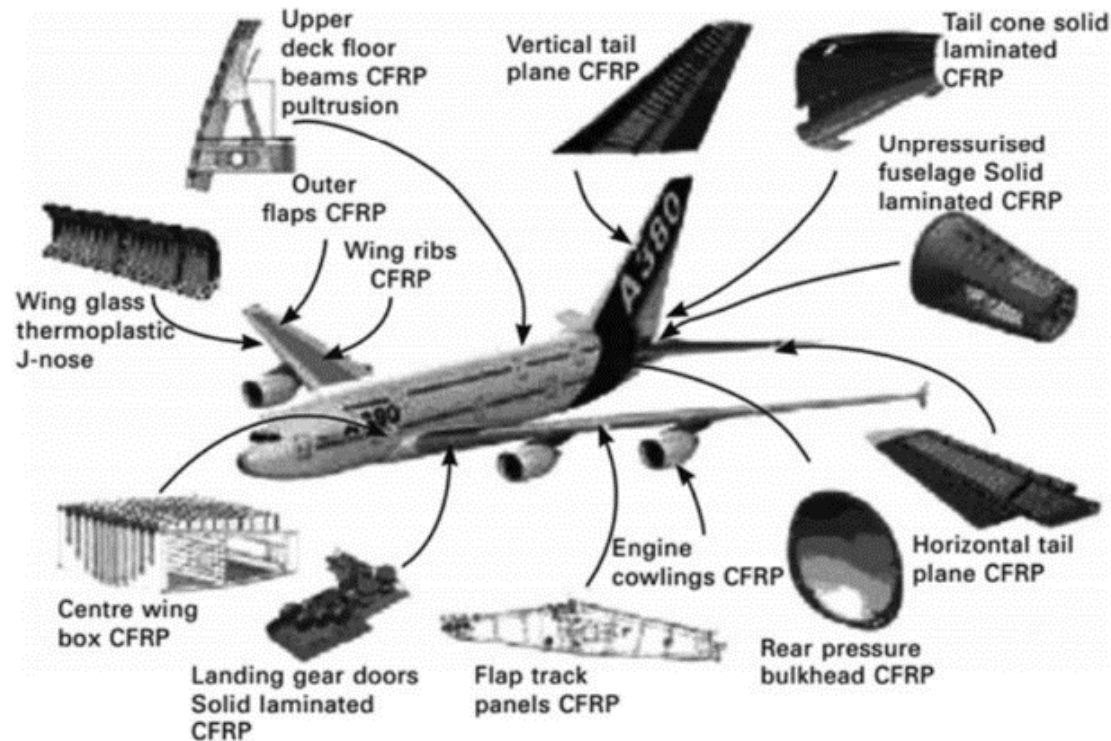
Relazione per la prova finale
***«Metodi di produzione e applicazioni nell'industria
aerospaziale dei materiali compositi a matrice
polimerica rinforzati con fibra di carbonio»***

Tutor universitario: Prof.ssa Roberta Bertani Laureando: *Mazzarolli Guglielmo*

Padova, 24/3/2023

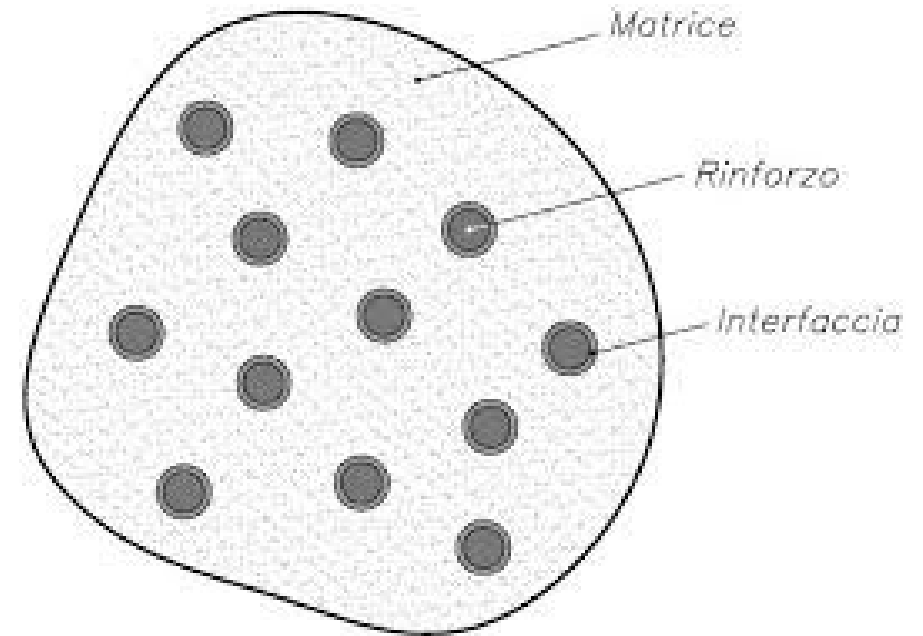
I CFRP (carbon-fiber-reinforced polymers) sono materiali compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre di carbonio.

Si contraddistinguono per le ottime proprietà meccaniche, in particolare l'elevata resistenza meccanica e rigidità specifiche, che li rendono particolarmente utilizzati laddove il peso e le prestazioni sono cruciali, come nel settore aerospaziale.



I materiali compositi sono materiali eterogenei, costituiti cioè da due o più fasi, dette costituenti:

- **Matrice:** ha il compito di racchiudere il rinforzo, conferendo la forma;
- **Rinforzo:** fase dispersa all'interno della matrice, determina le proprietà meccaniche del materiale, in particolare la rigidità e la resistenza;
- **Interfaccia:** l'area di contatto tra rinforzo e matrice attraverso cui si trasferiscono i carichi.



Spesso i miglioramenti prestazionali si ottengono lavorando sull'interfaccia: le fibre di carbonio sono inerti, non reagiscono chimicamente con matrice o adesivi.

- adesione meccanica: la matrice penetra nelle asperità delle fibre;
- adesione fisica con interazioni elettrostatiche, legami dipolo dipolo;
- adesione chimica usando legami chimici forti: servono trattamenti superficiali come ossidazione, cioè introduzione di ossigeno e quindi di gruppi reattivi;
- compatibilizzanti o promotori di adesione: aggiunta di sostanze che reagiscono con le due superfici, specifiche per il tipo di fibra e di matrice.

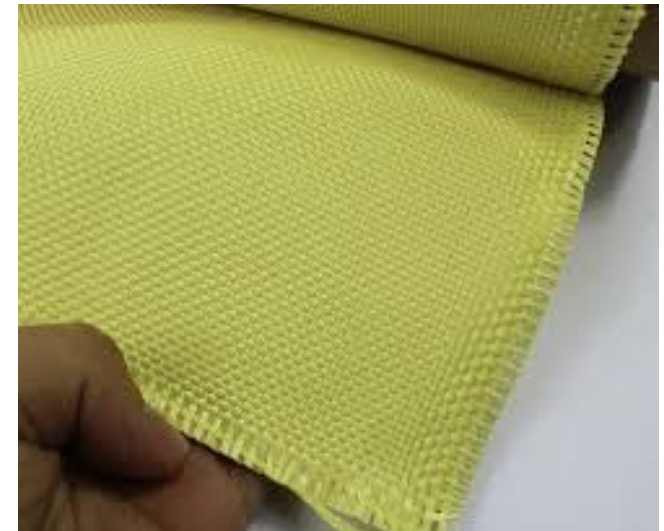
Matrice:

- Ceramica CMC «ceramic matrix composite»
- Polimerica PMC «polymeric matrix composite»
- Metallica MMC «metallic matrix composite»

Rinforzo:

- Particelle
- Fibre discontinue
- Fibre continue

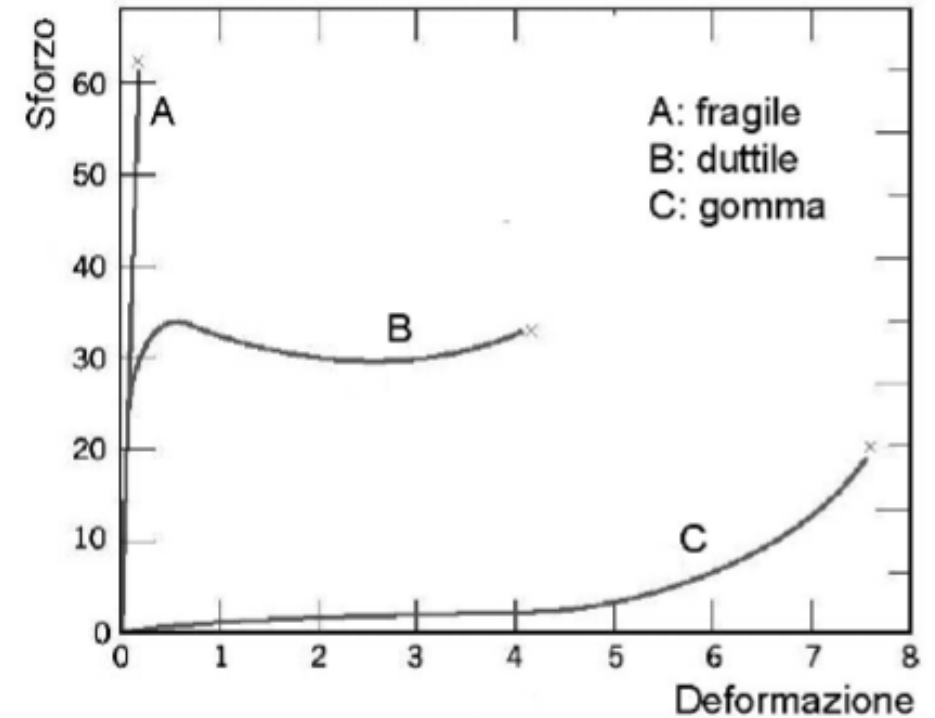
In particolare nel settore aerospaziale si utilizzano fibre di carbonio, fibre di vetro e fibre aramidiche (kevlar).



Il termine polimero indica numerosi monomeri ripetuti in una struttura a catena. Un monomero è l'elemento costitutivo; la maggior parte dei monomeri sono molecole organiche nelle quali gli atomi di carbonio sono legati con altri atomi come idrogeno, ossigeno, fluoro, cloro, silicio e zolfo, attraverso legami covalenti.

Classificazione polimeri in base alla risposta alla deformazione:

- **Polimeri termoplastici:** sono polimeri lineari nelle quali le catene sono tenute insieme da legami di Van der Waals e da legami a idrogeno. Se si somministra sufficiente energia termica, le catene si staccano l'una dall'altra e il materiale fonde (duttili).
- **Polimeri termoindurenti:** possiedono una struttura reticolata che impedisce alle catene di staccarsi le une dalle altre anche ad alta temperatura. Pertanto se riscaldati non fondono ma bruciano (fragili).
- **Elastomeri:** materiali capaci di subire deformazioni rilevanti sotto l'azione di sforzi relativamente piccoli, e di recuperare la forma e le dimensioni originali non appena lo sforzo viene rimosso (gomme).

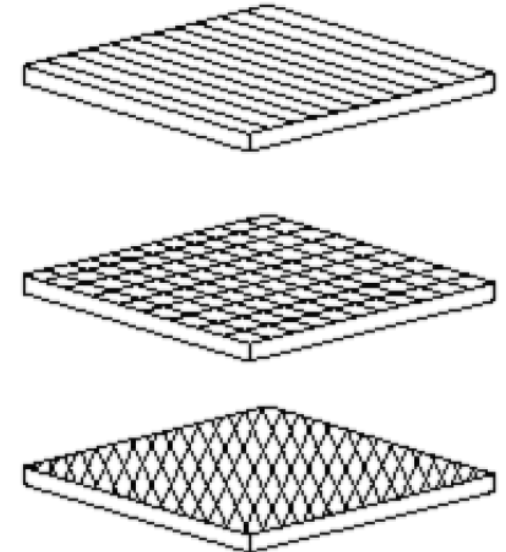
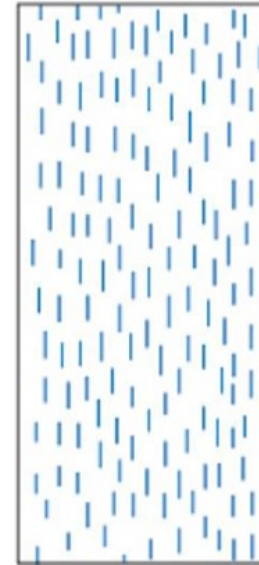


Resine epossidiche: termoindurenti, buone caratteristiche meccaniche (resistenze superiori a 100 Mpa, rigidezza 3-4 GPa), alta temperatura di transizione vetrosa sui 140 gradi, chimicamente inerti, capacità di impregnazione delle fibre e di formazione di laminati.

Materiali compositi rinforzati con fibre

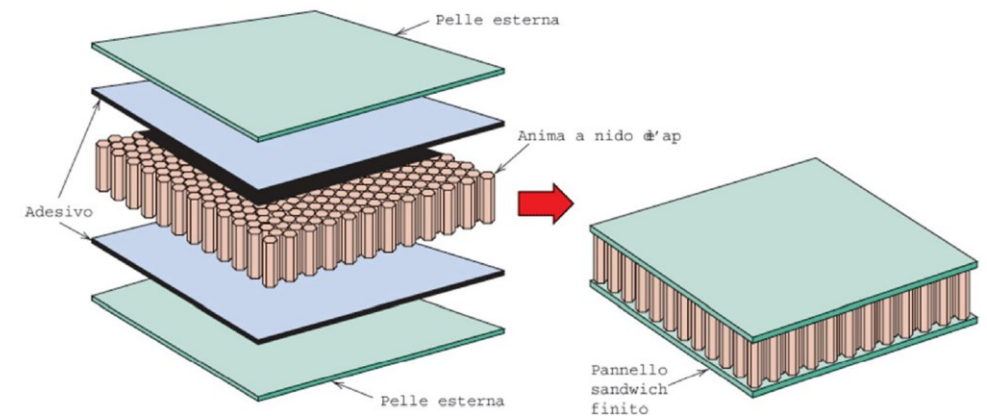
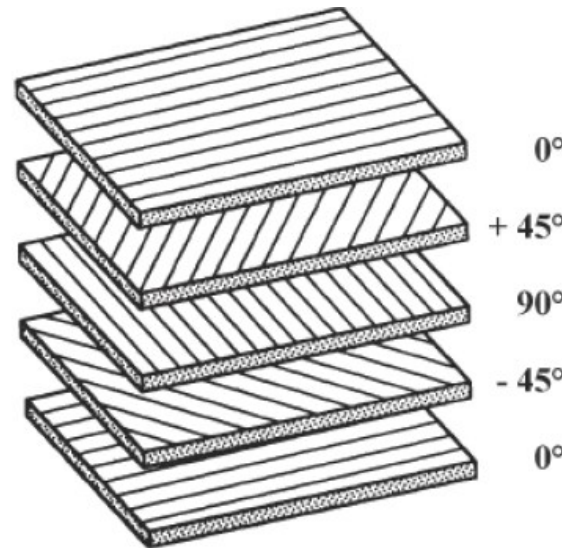
1. Strato singolo:

- Fibre discontinue: orientazione random o preferenziale;
- Fibre continue: unidirezionale o bidirezionale;



2. Multistrato:

- Laminati;
- Ibridi.



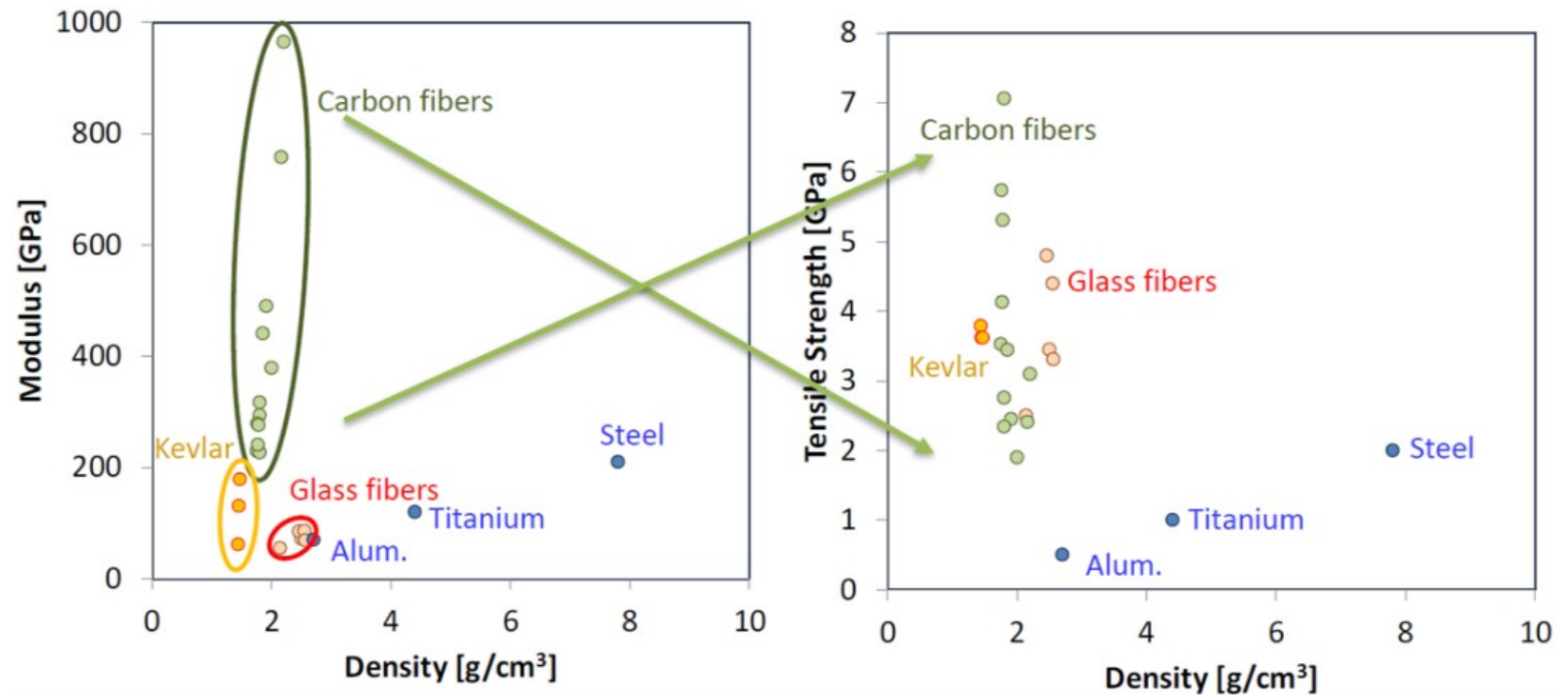
	ρ (gr/cm ³)	E (GPa)	σ_r (MPa)	E / ρ	σ_r / ρ
Vetro E	2.5-2.6	72-80	3400	28.2-31.3	1333
Vetro S	2.46-2.49	85	4500	34	1818
Carbonio ad alto modulo	1,850	400	3000	216	1622
Carbonio ad alta resistenza	1,8	230	5000	128	2778
K29	1,44	70	2800	49	1944
K149	1,44	166	2200	115	1527

Fibra di vetro: vetro rammollito viene fatto passare attraverso piastre di platino forate e viene filato. È quasi completamente isotropo.

Le più comuni sono le fibre di vetro E grazie alle proprietà di isolamento elettrico e al costo ridotto. In ambito aeronautico si usano anche le fibre di vetro S, più resistenti e costose, con prestazioni simili a quelle delle fibre di carbonio; si usano solo se serve isolamento elettrico o termico. Inerte chimicamente, alta resistenza meccanica ma bassa resistenza specifica rispetto al carbonio (densità maggiore). Risentono della fatica.

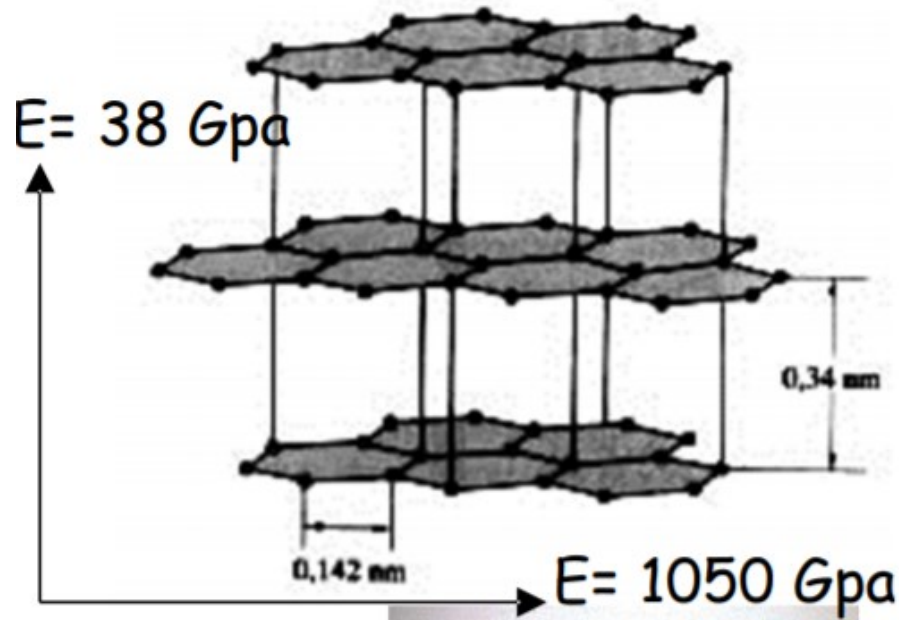
Kevlar: fibre sintetiche con caratteristiche di resistenza e rigidità paragonabili a quelle delle altre fibre, grazie a una catena polimerica di molecole allineate e compatte; le sollecitazioni dirette lungo l'asse della fibra sollecitano legami covalenti forti.

Le file di molecole sono tenute insieme da legami a idrogeno, quindi le fibre hanno scarsa resistenza alla compressione e al taglio perché le fibre scorrono le une sulle altre.



Inoltre, come tutti i polimeri, si degradano in seguito all'esposizione a radiazione UV, che causa una diminuzione del carico di rottura fino al 50%.

Dal momento che le prestazioni decadono rapidamente con la temperatura, le fibre sono utilizzabili fino a 300-400 gradi.



Caratteristiche: sono costituite da strati di piani grafitici, in cui gli atomi di carbonio sono legati gli uni agli altri secondo una struttura esagonale piana: 3 legami covalenti su un piano e un legame debole che collega due piani diversi.

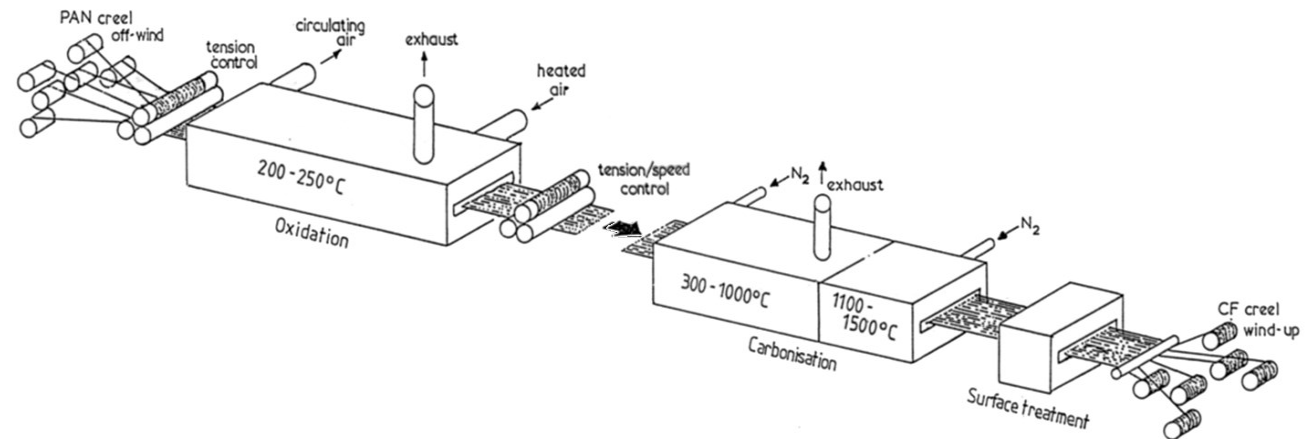
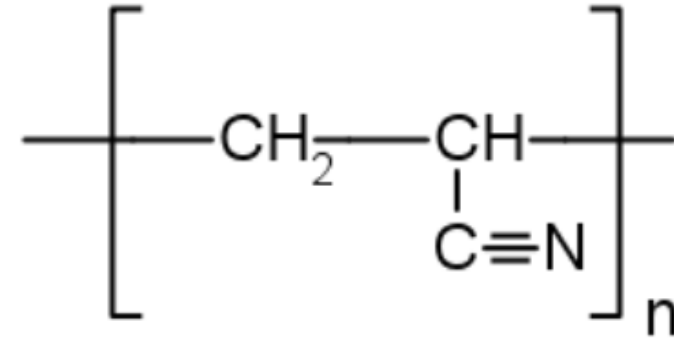
Essendo costituite da fogli di spessore monoatomico legati tra loro con legami più deboli (più dispersi), le fibre sono molto resistenti se sollecitate nel piano, poco resistenti se si fanno scorrere i piani tra loro.

- **Dimensioni:** diametri tra 5 e 15 micron;
- **Conducibilità** elettrica e termica elevate nelle direzioni contenute nei piani grafitici, scarsa nella direzione trasversale;
- **Inerzia** chimica, tranne ossidazione ad alta T;
- **Proprietà meccaniche** ottime.

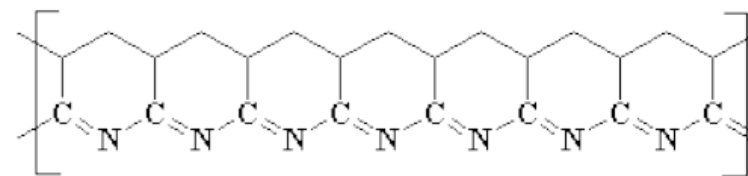
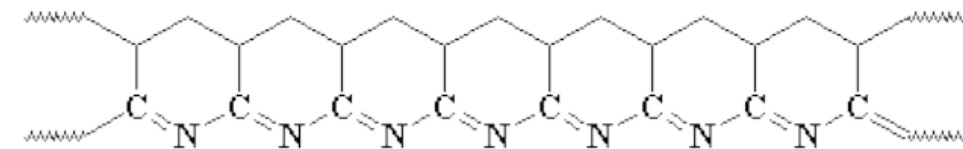
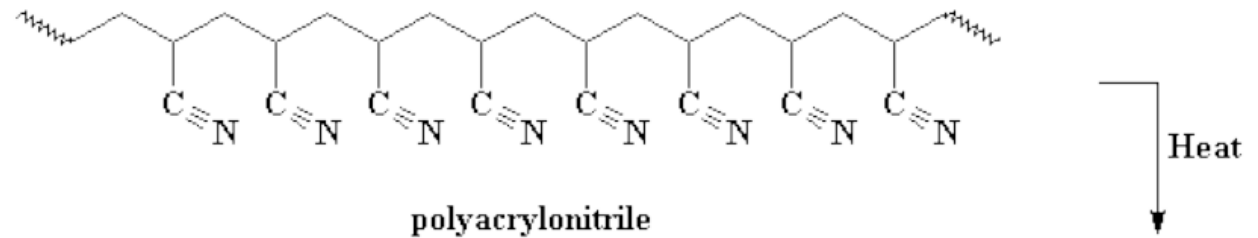
Le fibre di carbonio vengono prodotte a partire da due precursori:

- da **PAN** (poliacrilonitrile), costituito da catene polimeriche di carbonio a cui sono attaccati atomi di idrogeno e di azoto; si ottiene attraverso la polimerizzazione dell'acrilonitrile, la cui struttura consiste in un gruppo vinilico CH₂CH legato ad un nitrile -CN.
- dalla pece, o **PITCH**, residuo liquido molto viscoso della distillazione del catrame e del petrolio; è costituita da una miscela di idrocarburi aromatici.

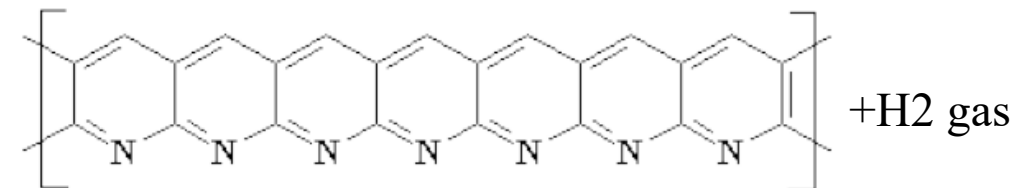
Il 90% delle fibre di carbonio prodotte sono ex-PAN.



RISCALDAMENTO: Nel primo stadio, si ha la rottura del legame trivalente esistente nella cella elementare del polimero tra azoto e carbonio. Si raggiungono temperature tra i 300 e i 400°C. Al termine del riscaldamento si forma una struttura ciclica ad anello chiamata tetraidropiridina.



Heat, this time
to 700 °C



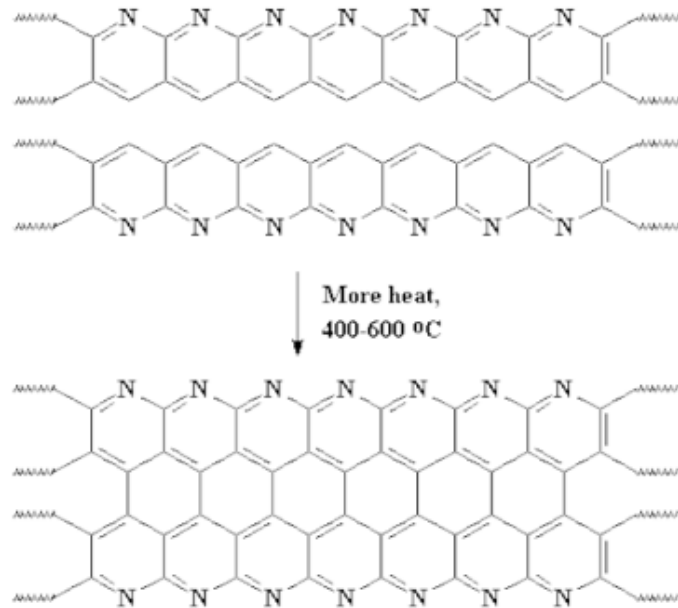
OSSIDAZIONE: vengono rotti i legami tra carbonio e idrogeno.

Gli anelli precedentemente formati diventano aromatici (piridina), e si libera idrogeno in forma gassosa.

CARBONIZZAZIONE: avviene in assenza di aria in due fasi:

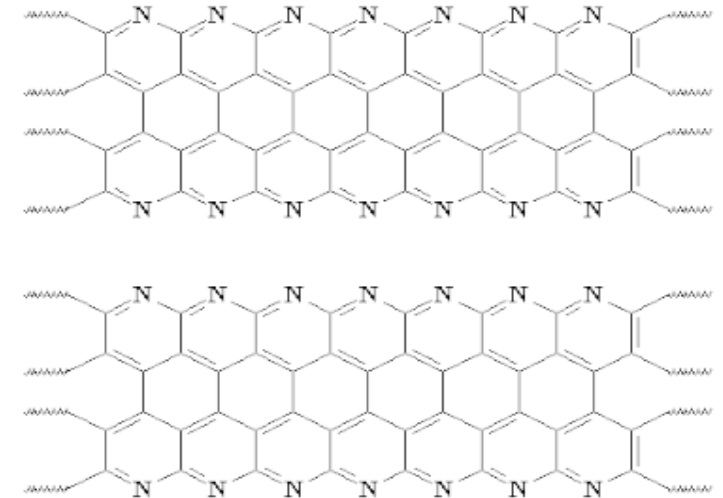
1. Nel primo stadio la temperatura viene fatta salire a valori compresi tra 400 e 600°C. Le catene aromatiche formate in precedenza si fondono letteralmente mediante espulsione di atomi di idrogeno, che si libera in forma di gas.

I stadio



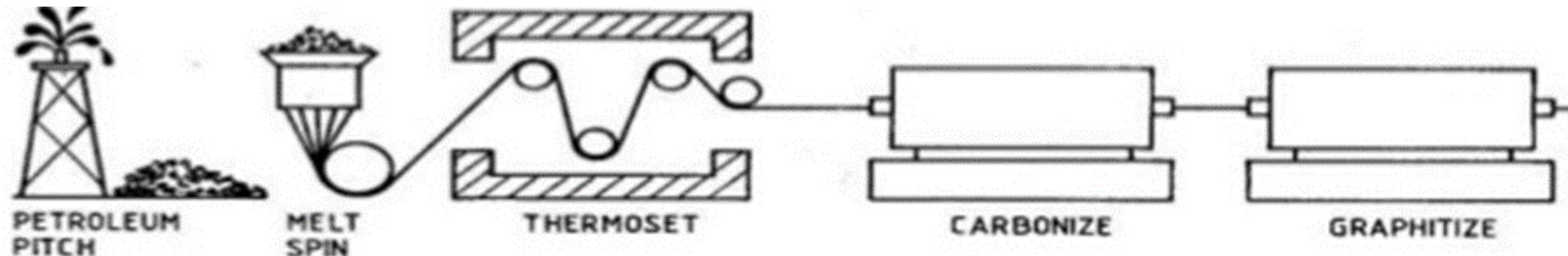
+ H₂ gas

2. Nel secondo stadio, in cui la temperatura raggiunge i 1300°C, gli atomi di azoto vengono gradualmente espulsi in forma gassosa a seguito della progressiva fusione laterale dei polimeri a nastro per realizzare nastri sempre più larghi.



+ N₂ gas

- Il precursore pece viene trattato termicamente sopra $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ per essere convertito in mesofase (intermedia tra cristallo solido e liquido isotropo) contenente le due fasi isotropa ed anisotropa.
- Estrusione a circa 380°C : filatura per melt spinning (alla temperatura di fusione), raffreddamento e solidificazione.
- La fase isotropa viene resa infusibile per termofissaggio in aria ad una temperatura al di sotto del punto di rammollimento, tra i 230 e i 280°C .
- La fibra, al termine del procedimento, viene carbonizzata a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ oppure trattata a temperature superiori a $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ per la produzione di fibre di grafite ad elevata elasticità. Gli elementi non carboniosi vengono volatilizzati sotto forma di metano, idrogeno, acqua, ossido e biossido di carbonio. Al crescere della temperatura di carbonizzazione aumenta il grado di orientazione preferenziale delle fibre e quindi il modulo.

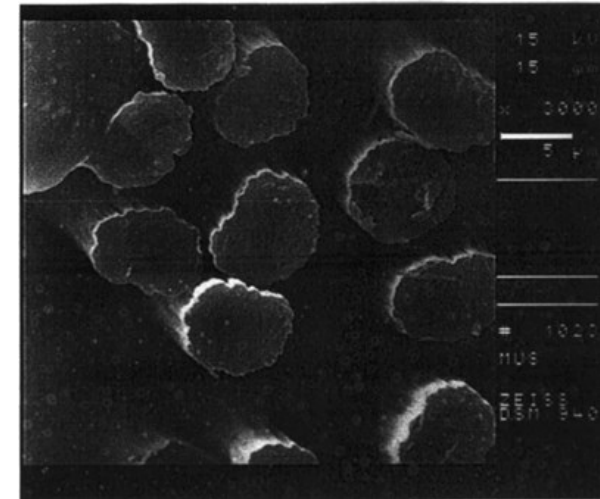


I vantaggi principali di questo processo sono:

- tensione dei filamenti non richiesta durante la fase di carbonizzazione e di grafitizzazione;
- tempi delle singole fasi molto più brevi del processo da PAN.

A seconda della temperatura della seconda fase di carbonizzazione si ottengono diversi gradi di purezza delle fibre di carbonio ex-pan, fino a 99% di carbonio per T intorno ai 2500°C.

Fibra di pan è circolare, poi la sezione si riduce e assume una forma irregolare, positiva perché c'è maggiore area superficiale in contatto con la matrice, maggiore adesione.



	ρ (gr/cm ³)	E (GPa)	σ_r (MPa)	E / ρ	σ_r / ρ
Alta resistenza	1,78	228	3500	128	1,96
Modulo intermedio	1,78	250	2500	140	1,39
Alto modulo	1,90	390	2100	205	1,10
Altissimo modulo	1,86	517	1700	278	0,92
Fibre da pitch	2,02	345	1500	171	0,85

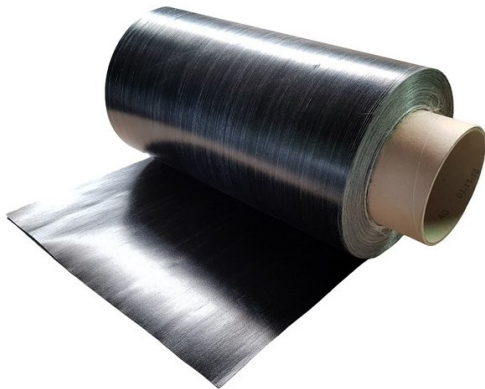
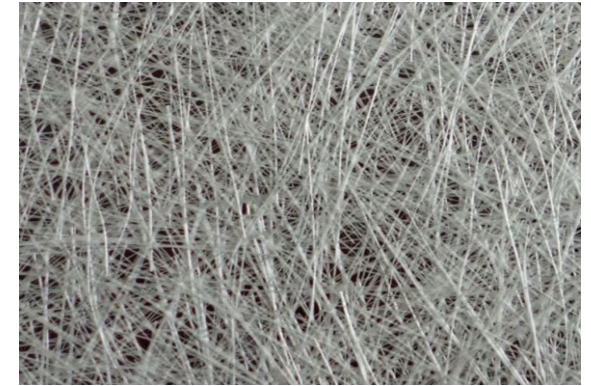
Si dispongono le fibre in modo da rispondere a esigenze strutturali (direzioni dei carichi) e tecnologiche.

Strand-tow: fascio di filamenti continui non ritorti.

Roving: fasci paralleli di fili ottenuti con più strand.

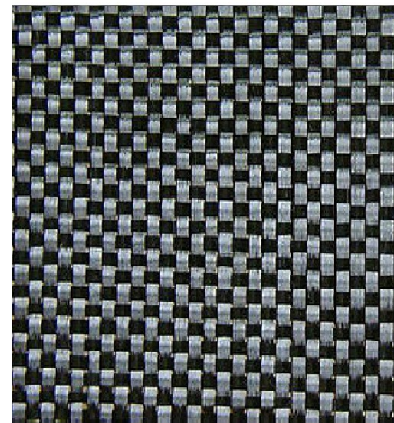
Yarn: costituiti da uno o più strand attorcigliati tra loro 1k-12k (per tessuti).

Mat: disposizione casuale delle fibre, solitamente discontinue, comportamento circa isotropo nel piano. Efficienza limitata nelle direzioni specifiche.

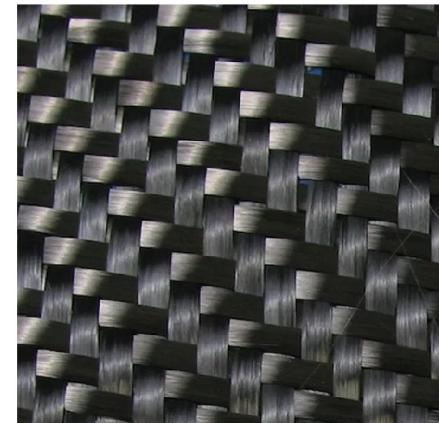


Nastri unidirezionali: disposizione unidirezionale nella direzione delle sollecitazioni, fibre tenute insieme con fili da cucitura “stitching”; difficili da maneggiare. Si possono sovrapporre con angoli diversi.

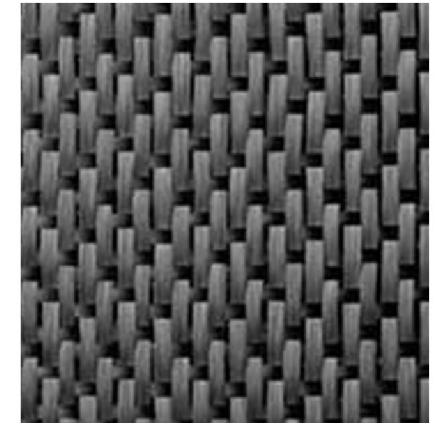
Tessuti: si intrecciano le fibre in due direzioni perpendicolari. Diversi stili di tessitura: “plain weave” tessitura piana con passo uno, “twill weave” con passo due, “harness satin weave”.



plain weave



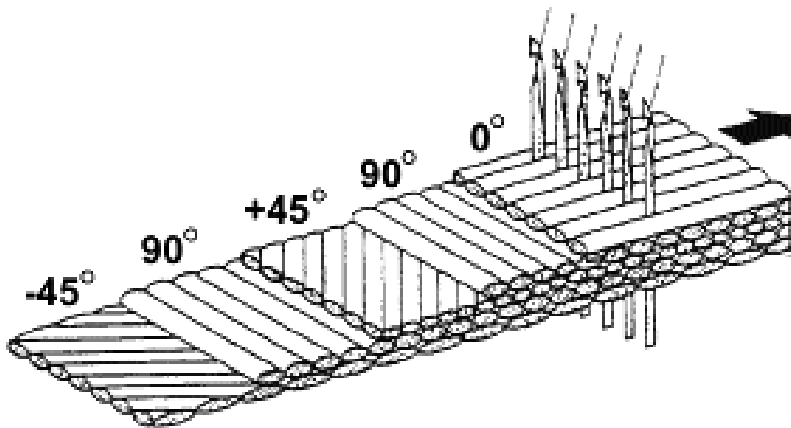
twill weave



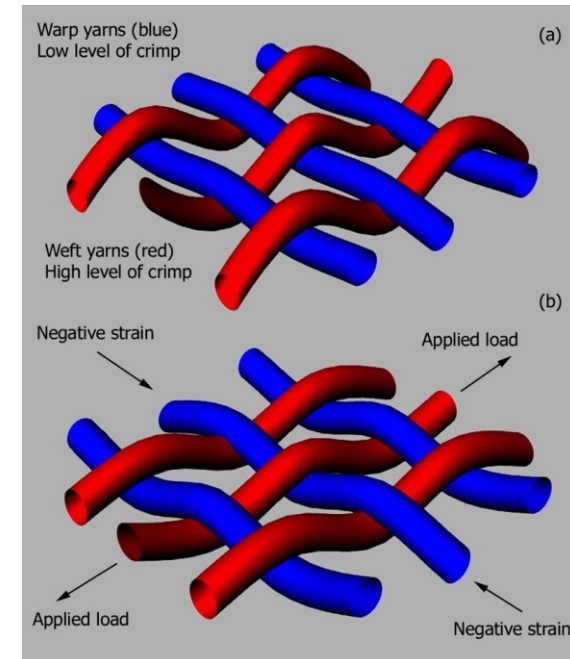
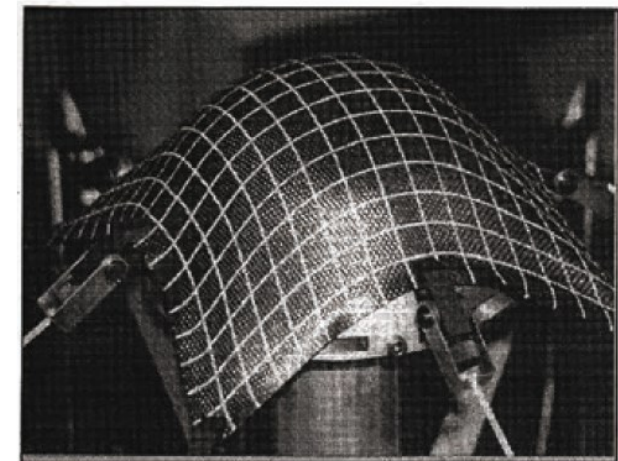
harness satin weave

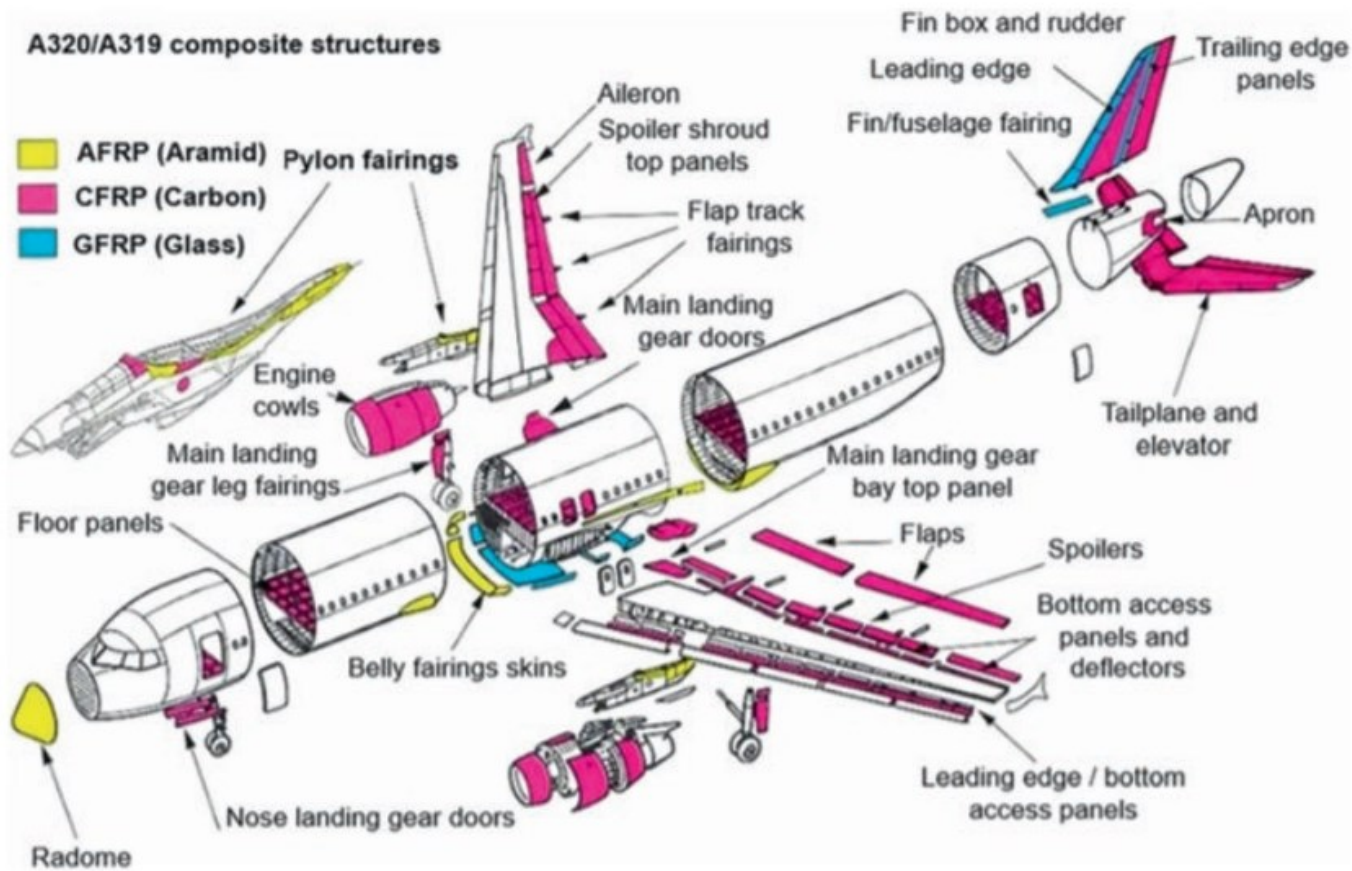
Crimp: ondulazione delle fibre nei tessuti, disallineamento delle fibre rispetto al piano.

- Diminuzione della resistenza e della rigidità dal momento che le fibre non sono esattamente allineate con le direzioni dei carichi.
- Generazione di componenti di forze fuori dal piano che possono disturbare l'interfaccia fibra matrice.
- Si può evitare sovrapponendo nastri unidirezionali con angoli diversi.



Drappabilità: capacità del tessuto di conformarsi a una superficie a doppia curvatura senza pieghe (calotta).
Aumenta con il passo.





Corrosione galvanica: parti metalliche a contatto con parti in carbonio si corrodono perché il carbonio agisce da catodo, mentre il metallo, ad esempio l'alluminio, funge da anodo. È necessario interporre materiale polimerico o fibra di vetro in modo da impedire il passaggio di carica.

Fulmini: il laminato composito disperde la carica in misura limitata, infatti anche se le fibre sono conduttive elettricamente, in particolare quelle di grafite, le matrici sono isolanti. Servono altri percorsi di scarica, in genere maglie metalliche.

Gradiente di temperatura: grazie alla struttura grafitica molto compatta il coefficiente di dilatazione termica è quasi nullo. Nella direzione delle fibre è leggermente negativo, quindi le fibre si contraggono all'aumentare della temperatura, generando tensioni residue nel laminato. Nella direzione trasversale non è nullo.



- Fan blade che comprime il fluido in ingresso al compressore assiale di un motore aeronautico. Il leading edge è protetto da un rivestimento in titanio.



- Supporto per collegare il fan all'albero rotante.



- Paletta di stadio a bassa pressione del compressore.

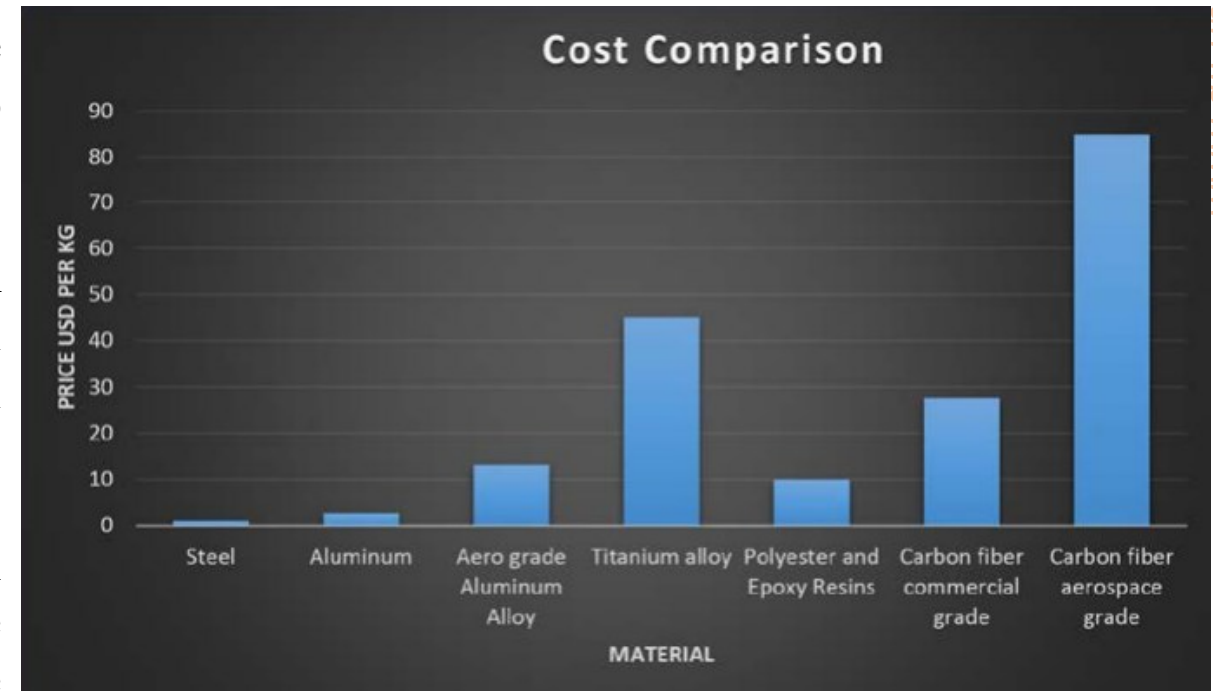
Le fibre di carbonio sono largamente utilizzate nelle industrie aerospaziale, automobilistica, di produzione di energia eolica e oil & gas, grazie alle loro eccellenti prestazioni e al peso ridotto.

I costi elevati legati alla produzione ne impediscono un utilizzo più diffuso, dal momento che attualmente i compositi non risultano economicamente competitivi rispetto ai materiali metallici.

Dal punto di vista ambientale, se da una parte l'utilizzo di compositi leggeri nei veicoli di trasporto migliorerebbe l'efficienza nei consumi, dall'altra bisogna considerare l'elevato impatto ambientale della produzione delle fibre;

per esempio, durante il processo per ottenere fibre ex-pan si stima una produzione di CO₂eq di 24kg per kg di fibra, contro i 2-3kg per kg di acciaio.

Per questi motivi è necessario ottimizzare le tecnologie di produzione e i processi di assemblaggio. ridurre i costi dei precursori e contemporaneamente cercare precursori alternativi e studiare tecniche di riciclo delle fibre.



- *Mazlan, Sapuas, Ilyas, «Advanced composites in aerospace engineering applications». Springer, 2022.*
- *Lengsfeld, Mainka, Altstädt, «Carbon fibers: manufacturing, application, processing». Hanser Publications, 2021.*
- *Di Landro Luca Angelo, slide del corso Tecnologie e materiali aerospaziali. Politecnico di Milano, a.a. 2021-2022.*
- *Bruschi Stefania, slide del corso Tecniche di lavorazione dei materiali aerospaziali. Università degli studi di Padova, a.a. 2022-2023.*
- *<http://www.sbai.uniroma1.it/~mauro.pasquali/page2/page9/page10/files/05-00.pdf>*
- *<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214993721001202>*
- *<https://www.infosys.com/engineering-services/white-papers/documents/carbon-composites-cost-effective.pdf>*